

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-216803

(P2002-216803A)

(43) 公開日 平成14年8月2日(2002.8.2)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テマコード(参考)

H 0 1 M 8/02

H 0 1 M 8/02

P 5 H 0 2 6

8/10

8/10

R

8/24

8/24

E

審査請求 未請求 請求項の数17 O L (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願2001-12534(P2001-12534)

(22) 出願日 平成13年1月19日(2001.1.19)

(71) 出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72) 発明者 堀川 憲一

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ

ー株式会社内

(74) 代理人 100088580

弁理士 秋山 敦 (外1名)

Fターム(参考) 5H026 AA06 BB04 BB06 CV08 CX04

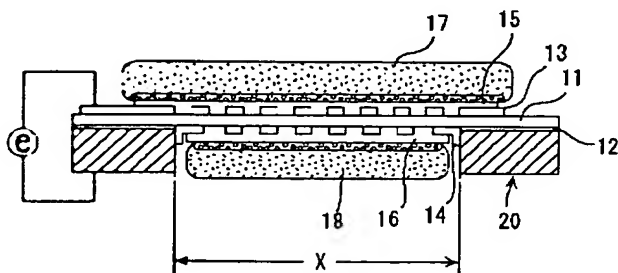
EE05 EE17

(54) 【発明の名称】 燃料電池及びその製法並びに使用方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 本発明の目的は、可撓性シート上に印刷やメッキ、接着やスパッタなどの膜形成技術を用いて製造することのできる燃料電池を提供する。

【解決手段】 無加湿の条件下でプロトン伝導し得るプロトン伝導体を含む電解質膜11を枠体20に接合した電極モジュールを可撓性シートに接合して構成する。プロトン伝導体としては、炭素を主成分とする炭素質材料を母材としてプロトン解被基を導入してなるものでたとえばフラーレン分子が好ましい。また炭素クラスタが含まれてもよい。又、電解質膜は結合剤を含むことが好ましい。可撓性シートはフィルム基板であることが好ましい。電解質膜11の両側には電極用の金属層13、14と触媒層15、16が付けられる。この金属層と触媒層の形成は、主としてスパッタリングにより行われる。また、ポーラスな構造を持つ機能シート層17、18が燃料側と酸素側に付けられる。



BEST AVAILABLE COPY

【特許請求の範囲】

【請求項1】 無加湿の条件下でプロトン伝導し得るプロトン伝導体を含む電解質膜を枠体に接合した電極モジュールを可撓性シートに接合してなることを特徴とする燃料電池。

【請求項2】 前記プロトン伝導体は、炭素を主成分とする炭素質材料を母体としてプロトン解離性の基を導入してなるものであることを特徴とする請求項1記載の燃料電池。

【請求項3】 前記炭素質材料は、フラーレン分子であることを特徴とする請求項2記載の燃料電池。

【請求項4】 前記電解質膜は結合剤を含むことを特徴とする請求項1記載の燃料電池。

【請求項5】 前記可撓性シートはフィルム基板であることを特徴とする請求項1記載の燃料電池。

【請求項6】 前記枠体と可撓性シートとの接合面とで区切られた密閉領域における前記可撓性シートに空気孔を設け空気側電極に空気が供給可能となることを特徴とする請求項1記載の燃料電池。

【請求項7】 少なくとも燃料注入口を備え袋状に形成された長尺可撓性シートと、該可撓性シートに内側面に配設された複数の電極モジュール及び各種膜と、を備え、前記電極モジュールは無加湿の条件下でプロトン伝導し得るプロトン伝導体を含む電解質膜からなり、前記袋状の可撓性シート内に前記燃料注入口から燃料を注入可能となることを特徴とする燃料電池。

【請求項8】 燃料注入口と排出口を備え袋状に形成された長尺可撓性シートと、該可撓性シートに内側面に配設された複数の電極モジュール及び各種膜と、燃料貯蔵部と、を備え、前記電極モジュールは無加湿の条件下でプロトン伝導し得るプロトン伝導体を含む電解質膜からなり、前記袋状の可撓性シート内に前記燃料注入口から燃料を注入すると共に、排出口から未反応燃料を排出可能となることを特徴とする燃料電池。

【請求項9】 前記電解質膜は結合剤を含むことを特徴とする請求項7又は8記載の燃料電池。

【請求項10】 前記燃料電池には、酸素側電極と接触する集電体と、燃料側集電体と、を備え、前記それぞれの集電体を接続し、直列接続したことを特徴とする請求項7又は8記載の燃料電池。

【請求項11】 前記請求項7又は8に記載の燃料電池の使用法であって、複数の燃料電池の排出口と注入口を交互に連結し、連結されていない両端側に位置する排出口と注入口を、それぞれ燃料貯蔵部の供給口と回収口に連結し、前記燃料電池及び燃料貯蔵部とを連結して、前記燃料電池を運転することを特徴とする燃料電池の使用法。

【請求項12】 長尺な可撓性シートに酸素側電極の集電体を形成する工程と、前記可撓性シートに複数の電極モジュール及び各種膜を実装する工程と、複数の電極モ

ジュール及び各種膜が存在する可撓性シートを所定長さで切断する切断工程と、電極モジュール及び各種膜が対向するように、セパレータを介在させて折り曲げる折り曲げ工程と、折り曲げ工程で折り曲げた開口部分を溶着して密閉し、袋状に形成する溶着工程と、を備えたことを特徴とする燃料電池の製法。

【請求項13】 長尺な可撓性シートに酸素側電極の集電体を形成する工程と、前記可撓性シートに複数の電極モジュール及び各種膜を実装する工程と、複数の電極モジュール及び各種膜が存在する可撓性シートを所定長さで切断する切断工程と、電極モジュール及び各種膜を覆うように前記電極モジュール及び各種膜が実装されていない可撓性シートを折り曲げる折り曲げ工程と、折り曲げ工程で折り曲げた開口部分を溶着して密閉し、袋状に形成する溶着工程と、を備えたことを特徴とする燃料電池の製法。

【請求項14】 可撓性シートに酸素電極側の集電体層を積層手段によって積層する工程と、前記酸素電極側の集電体層に触媒層を積層手段によって積層する工程と、前記触媒層に無加湿の条件下でプロトン伝導し得るプロトン伝導体を含む電解質膜を積層手段によって積層する工程と、前記電解質膜に燃料側に位置する触媒層を積層手段によって積層する工程と、前記電解質膜に燃料側電極側の集電体層を積層手段によって積層する工程と、を備えたことを特徴とする燃料電池の製法。

【請求項15】 前記電解質膜は結合剤を含むことを特徴とする請求項14記載の燃料電池。

【請求項16】 前記可撓性シートと酸素側電極の集電体に空気流通手段を設ける工程を備えたことを特徴とする請求項12、13、14のいずれか記載の燃料電池の製法。

【請求項17】 積層手段としては、印刷技術、メッキ技術、接着技術、スパッタなどの膜成形技術手段であることを特徴とする請求項14記載の燃料電池の製法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明が属する技術分野】本発明は燃料電池及びその製法並びに使用方法に係り、特に量産性に優れ、小型化・携帯性を備えた燃料電池及びその製法並びに使用方法に関する。

【0002】

【従来の技術】一般に、燃料電池は、複数セルを接続してスタックとし、これに加湿手段などを用いるものであった。特に、従来の固体高分子型燃料電池は、電解質膜にパーフルオロスルホン酸樹脂（例えばナフィオン（商標：デュボン社））等のイオン交換膜を用いており、水分の存在下で、水分子の搬送作用でカソード側にプロトンを送り電池を構成していた。

【0003】そして、セルを構成する電極モジュールは、電解質膜の燃料側につけられたPt等の触媒層及び

電氣的接触を取るAu等の電極金属膜、Pt等の触媒粒を接合面に担持させたポーラスな炭素繊維シート等の燃料透過材料及び電解質膜の酸素側(空気側)につけられたPt等の触媒層とポリテトラフルオロエチレン等の疎水性物質粒を接合面に担持させたポーラスで疎水効果を有する炭素繊維シート等の酸素透過材料膜より構成される。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかし、電解質膜にパーフルオロスルホン酸樹脂を用いた場合には、パーフルオロスルホン酸樹脂の動作温度の限界が上限80度程度であること、水を介在する必要があること等の制約があった。このため、少なくとも燃料ガスは加湿する必要があった。また燃料電池は、化学反応により生成水が生じるため、電池として機能させるためには膜の水管理、燃料ガスの流量の最適化や水分(水)のコントロール等の煩雑な管理が必要であった。

【0005】水分(水)のコントロールには、燃料ガスを加湿する加湿機や、燃料ガスの流れをコントロールし、生成水やガスからの析出水を排除するために圧力を生じさせる溝形状を持つ高価なセパレータ等が必要であり、燃料電池のコストの低減という点において問題点があった。

【0006】以上のように、従来のフッ素樹脂固体電解質または物質(パーフルオロスルホン酸樹脂等)はプロトン伝導のために水の存在が不可欠で、膨潤し易く、形状が不安定であり、ポーラスな構造体に用いるためには湿らせて扱う必要があり、構成部材の接着、膜形成技術等の採用は困難であった。

【0007】そして、従来の燃料電池では、加湿水分及び生成水分によって、直ちに膨潤してしまうことから、電池を作る上で基板上に電解膜を直接形成したりモジュールを接着する等の簡略化した構造を採用することは困難であった。

【0008】本発明の目的は、折り畳み可能でコンパクトで携帯性に優れた燃料電池を提供することにある。本発明の他の目的は、可撓性シート上に印刷やメッキ、接着やスパッタなどの膜形成技術を用いて製造することのできる燃料電池を提供することにある。さらに本発明の目的は、量産性に優れ、所望の容量や大きさを選択でき、大幅なコスト削減を可能とする燃料電池の製法を提供することができる。また、本発明の目的は、必要な電力に応じて容易に増加することが可能な燃料電池の使用法を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】前記課題は、本発明の燃料電池によれば、無加湿の条件下でプロトン伝導し得るプロトン伝導体を含む電解質膜を枠体に接合した電極モジュールを可撓性シートに接合してなること、により解決される。このとき、プロトン伝導体は、炭素を主成分

とする炭素質材料を母体としてプロトン解離性の基を導入してなるものを用いると好適であり、より好適には、炭素質材料は、フラーレン分子であるとよく、電解質膜は結合剤を含んだものでもよい。また可撓性シートはフィルム基板であるとよい。また枠体と可撓性シートとの接合面とで区切られた密閉領域における可撓性シートに空気孔を設け空気側電極に空気が供給可能とするように構成するとよい。

【0010】本発明では、枠体に無加湿の条件下でプロトン伝導し得るプロトン伝導体を含む電解質膜を接合しており、取り扱いが容易であり、特に枠体と電解質膜が一体となっているので、電解質膜の形状安定性が増し、種々な工程、例えば接着やスパッタなどを容易にする。このため、例えばCOによる触媒の被毒などを減じるためにスパッタなどによる均質な製膜技術や選択透過膜の接着などの技術を適用することが可能となる。

【0011】前記課題は、本発明の燃料電池によれば、少なくとも燃料注入口を備え袋状に形成された長尺可撓性シートと、該可撓性シートに内側面に配設された複数の電極モジュール及び各種膜と、を備え、前記電極モジュールは無加湿の条件下でプロトン伝導し得るプロトン伝導体を含む電解質膜からなり、前記袋状の可撓性シート内に前記燃料注入口から燃料を注入可能としてなること、により解決される。

【0012】前記課題は、本発明の燃料電池によれば、燃料注入口と排出口を備え袋状に形成された長尺可撓性シートと、該可撓性シートに内側面に配設された複数の電極モジュール及び各種膜と、燃料貯蔵部と、を備え、前記電極モジュールは無加湿の条件下でプロトン伝導し得るプロトン伝導体を含む電解質膜からなり、前記袋状の可撓性シート内に前記燃料注入口から燃料を注入すると共に、排出口から未反応燃料を排出可能としてなること、により解決される。

【0013】また、上記電解質膜は結合剤を含むもので構成してもよく、上記各燃料電池は、酸素側電極と接触する集電体と、燃料側集電体と、を備え、前記それぞれの集電体を接続し、直列接続するように構成するとよい。

【0014】前記課題は、本発明の燃料電池の使用法によれば、請求項7又は8に記載の燃料電池の使用法であって、複数の燃料電池の排出口と注入口を交互に連結し、連結されていない両端側に位置する排出口と注入口を、それぞれ燃料貯蔵部の供給口と回収口に連結し、前記燃料電池及び燃料貯蔵部とを連結して、前記燃料電池を運転すること、により解決される。

【0015】前記課題は、本発明の燃料電池の製法によれば、長尺な可撓性シートに酸素側電極の集電体を形成する工程と、前記可撓性シートに複数の電極モジュール及び各種膜を実装する工程と、複数の電極モジュール及び各種膜が存在する可撓性シートを所定長さで切断する

切断工程と、電極モジュール及び各種膜が対向するように、セパレータを介在させて折り曲げる折り曲げ工程と、折り曲げ工程で折り曲げた開口部分を溶着して密閉し、袋状に形成する溶着工程と、を備えたこと、により解決される。

【0016】前記課題は、本発明の燃料電池の製法によれば、長尺な可撓性シートに酸素側電極の集電体を形成する工程と、前記可撓性シートに複数の電極モジュール及び各種膜を実装する工程と、複数の電極モジュール及び各種膜が存在する可撓性シートを所定長さで切断する切断工程と、電極モジュール及び各種膜を覆うように前記電極モジュール及び各種膜が実装されていない可撓性シートを折り曲げる折り曲げ工程と、折り曲げ工程で折り曲げた開口部分を溶着して密閉し、袋状に形成する溶着工程と、を備えたこと、により解決される。

【0017】前記課題は、本発明の燃料電池の製法によれば、可撓性シートに酸素電極側の集電体層を積層手段によって積層する工程と、前記酸素電極側の集電体層に触媒層を積層手段によって積層する工程と、前記触媒層に無加湿の条件下でプロトン伝導し得るプロトン伝導体を含む電解質膜を積層手段によって積層する工程と、前記電解質膜に燃料側に位置する触媒層を積層手段によって積層する工程と、前記電解質膜に燃料側電極側の集電体層を積層手段によって積層する工程と、を備えたこと、により解決される。

【0018】上記製法において、可撓性シートと酸素側電極の集電体に空気流通手段を設ける工程を備えるように構成するとよい。また積層手段としては、印刷技術、メッキ技術、接着技術、スパッタなどの膜成形技術手段などを用いることが可能である。

【0019】以上のように、本発明では、折り畳み可能で、コンパクトで携帯性に優れ、同時に、可撓性シート上に印刷やメッキ、接着やスパッタなどの膜形成技術を用いて製造することのできる燃料電池を得ることが可能となる。また本発明によれば、量産性に優れ、所望の容量や大きさを選択でき、大幅なコスト削減を可能となる。そして、本発明のように使用すると、必要な電力に応じて容易に増加することが可能となる。

【0020】

【発明の実施の形態】以下、本発明の一実施の形態を図面に基いて説明する。なお、以下に説明する部材、配置等は本発明を限定するものでなく、本発明の趣旨の範囲内で種々改変することができるものである。

【0021】図1乃至図13は本発明の一実施の形態を示すものであり、図1は電極モジュール及び各種膜の構成図、図2は他の例を示す電極モジュール及び各種膜の構成図、図3はさらに他の例を示す電極モジュール及び各種膜の構成図、図4は可撓性なフィルム基板を用いた電極モジュール及び各種膜の部分断面図、図5は図4のA-Aからみた平面図、図6は他の例を示す可撓性なフ

ィルム基板を用いた電極モジュール及び各種膜の図7のC-C部分断面図、図7は図6のB-Bからみた平面図、図8は図6及び図7の電極モジュール及び各種膜を用いた燃料電池の平面図、図9は図8の構成を説明する断面図、図10は図9のD-Dからみた説明図、図11乃至図13は図8の燃料電池を製造するときの工程の一部を示す説明図である。

【0022】図1で示すように、本例では、無加湿の条件下でプロトン伝導し得るプロトン伝導体を含む電解質膜を用いた燃料電池の電極モジュールEMを用いている。この電極モジュールEMは、電解質膜11と、この電解質膜11を支持する枠体20と、を備えている。本例のプロトン伝導体は、炭素を主成分とする炭素質材料を母体としてプロトン解離性の基を導入して構成される。例えば炭素質材料は、フラーレン分子が用いられる。

【0023】そこで、先ず、本例に用いられるプロトン伝導体について説明する。本例に用いられるプロトン伝導体として、ポリ水酸化フラーレンは、図14に示すように、フラーレンに複数の水酸基を付加した構造を持ったものの総称であり、通称「フラレノール (Fullereno1)」と呼ばれている。当然のことながら、フラレノールは1992年にChiangらによって最初に合成例が報告された(Chiang, L. Y.; Swirczewski, J. W.; Hsu, C. S.; Chowdhury, S. K.; Cameron, S.; Creegan, K. J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1992, 1791)。以来、一定量以上の水酸基を導入したフラレノールは、特に水溶性である特徴が注目され、主にバイオ関連の技術分野で研究されてきた。

【0024】フラレノールは、図15(A)で概略図示するように凝集体とし、近接し合ったフラレノール分子(図中、○はフラーレン分子を示す。)の水酸基同士に相互作用が生じるようにする。この凝集体はマクロな集合体として高いプロトン伝導特性(換言すれば、フラレノール分子のフェノール性水酸基からのH⁺の解離性)を発揮する。

【0025】プロトン伝導体は、上記フラレノール以外に、たとえば複数の-O-SO₃H基をもつフラーレンの凝集体をプロトン伝導体として用いるものでもよい。O H基がO-SO₃H基と置き換わった図15(B)に示すようなポリ水酸化フラーレン、すなわち硫酸水素エステル化フラレノールは、やはりChiangらによって1994年に報告されている(Chiang, L. Y.; Wang, L. Y.; Swirczewski, J. W.; Soled, S.; Cameron, S. J. Org. Chem. 1994, 59, 3960)。硫酸水素エステル化されたフラーレンには、一つの分子内にO-SO₃H基のみを含むものもあるし、あるいはこの基と水酸基をそれぞれ複数、もたせたものでもよい。

【0026】上述したフラーレン誘導体を多数凝集させた時、それがバルクとして示すプロトン伝導性は、分子

内に元々含まれる大量の水酸基や OSO_3H 基に由来するプロトンが移動に直接関わるため、雰囲気から水蒸気分子などを起源とする水素、プロトンを取り込む必要はなく、また、外部からの水分の補給、とりわけ外気より水分等を吸収する必要もなく、雰囲気に対する制約はない。また、これらの誘導体分子の基体となっているフラーレンは、特に求電子性の性質を持ち、このことが酸性度の高い OSO_3H 基のみならず、水酸基等においても水素イオンの電離の促進に大きく寄与していると考えられる。

【0027】また、一つのフラーレン分子中にかなり多くの水酸基および OSO_3H 基等を導入することができるため、伝導の関与するプロトンの伝導体体積あたりの数密度が非常に多くなる。

【0028】本例のプロトン伝導体は、その殆どが、フラーレンの炭素原子で構成されているため、重量が軽く、変質もし難く、また汚染物質も含まれていない。フラーレンの製造コストも急激に低下しつつある。資源的、環境的、経済的にみてフラーレンは他のどの材料にもまして、理想に近い炭素系材料であると考えられる。

【0029】更に、プロトン解離性の基は、前述した水酸基や OSO_3H 基に限定する必要はない。即ち、この解離性の基は、式 $-\text{XH}$ で表され、 X は2価の結合手段を有する任意の原子もしくは原子団であればよい。更には、この基は、式 $-\text{OH}$ 又は $-\text{YOH}$ で表わされ、 Y は2価の結合手を有する任意の原子もしくは原子団であればよい。

【0030】具体的には、プロトン解離性の基としては、前記 $-\text{OH}$ 、 $-\text{OSO}_3\text{H}$ 以外に $-\text{COOH}$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{OPO}(\text{OH})_2$ のいずれかが好ましい。

【0031】更に、本例では、フラーレン分子を構成する炭素原子に、プロトン解離性の基とともに、電子吸引基、たとえば、ニトロ基、カルボニル基、カルボキシ基、ニトリル基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン原子（フッ素、塩素など）などが導入されていることが好ましい。図15(C)に、 $-\text{OH}$ の外に Z を導入したフラーレン分子を示す。この Z は、具体的には、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{F}$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{COOR}$ 、 $-\text{CHO}$ 、 $-\text{COR}$ 、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{SO}_2\text{CF}_3$ などである（ここで R はアルキル基を表わす）。このように電子吸引基が併存していると、その電子吸引効果のために、上記プロトン解離性の基からプロトンが解離し易くなる。

【0032】但し、フラーレン分子に導入するプロトンを解離し得る基の数は、フラーレン分子を構成する炭素数の範囲内で任意でよいが、望ましくは5個以上とするのがよい。なお、フラーレンの π 電子性を残し、有効な電子吸引力を出すためには、上記基の数は、フラーレンを構成する炭素数の半分以上が好ましい。

【0033】プロトン伝導体に用いるフラーレン誘導体を合成するには、フラーレン分子の粉末に対し、たとえ

ば酸処理や加水分解等の公知の処理を適宜組み合わせることで、フラーレン分子の構成炭素原子に所望のプロトン解離性の基を導入すればよい。

【0034】より具体的に述べるならば、ポリ水酸化フラーレンの合成は、文献(Chiang, L. Y.; Wang, L. Y.; Swirczewski, J. W.; Soled, S.; Cameron, S. J. Org. Chem. 1994, 59, 3960)を参考にしておこなった。

C_{70} を約15%含む C_{60} 、 C_{70} フラーレン混合物の粉末2gを発煙硫酸30ml中に投じ、窒素雰囲気中で60℃に保ちながら3日間攪拌した。得られた反応物を、氷浴内で冷やした無水ジエチルエーテル中に少しずつ投下し、その沈澱物を遠心分離で分別し、さらにジエチルエーテルで3回、およびジエチルエーテルとアセトニトリルの2:1混合液で2回洗浄したあと、40℃にて減圧中で乾燥させた。さらに、この乾燥物を60mlのイオン交換水中に入れ、85℃で窒素によるバブリングを行いながら10時間攪拌した。反応生成物は遠心分離によって沈澱物を分離し、この沈澱物をさらに純水で数回洗浄し、遠心分離を繰り返した後に、40℃で減圧乾燥した。このようにして得られた茶色の粉末のFT-IR測定を行ったところ、上記文献に示されている $\text{C}_{60}(\text{OH})_{12}$ のIRスペクトルとはほぼ一致し、この粉末が目的物質であるポリ水酸化フラーレンと確認された。

【0035】またポリ水酸化フラーレン凝集ペレットの製造は、次に、このポリ水酸化フラーレンの粉末90mgをとり、直径15mmの円形ペレット状になるように一方方向へのプレスを行った。この時のプレス圧は約7トン/cm²であった。その結果、このポリ水酸化フラーレンの粉末は、バインダー樹脂等を一切含まないにも関わらず成形性に優れており、容易にペレット化することができた。そのペレットは厚みが約300ミクロンである。

【0036】ポリ水酸化フラーレン硫酸水素エステル（全エステル化）の合成も、同様に前記の文献を参考にしておこなった。ポリ水酸化フラーレンの粉末1mgを60mlの発煙硫酸中に投下し、室温にて窒素雰囲気下で3日間攪拌した。得られた反応物を、氷浴内で冷やした無水ジエチルエーテル中に少しずつ投下し、その沈澱物を遠心分離で分別し、さらにジエチルエーテルで3回、およびジエチルエーテルとアセトニトリルの2:1混合液で2回洗浄した後、40℃にて減圧下で乾燥させた。このようにして得られた粉末のFT-IR測定を行ったところ、前記文献中に示されている、全ての水酸基が硫酸水素エステル化されたもののIRスペクトルとはほぼ一致し、この粉末が目的物質であると、確認できた。

【0037】また、ポリ水酸化フラーレン硫酸水素エステル凝集ペレットの製造は、ポリ水酸化フラーレン硫酸水素エステルの粉末70mgをとり、直径15mmの円形ペレット状になるように一方方向へのプレスを行っ

た。この時のプレス圧は約7トン/cm²であった。その結果、この粉末はバインダー樹脂等を一切含まないにも関わらず、成形性に優れており、容易にペレット化することができた。このペレットは厚みが約300ミクロンである。

【0038】さらに、ポリ水酸化フラーレン硫酸水素エステル（部分エステル化）の合成は、C₇₀を約15%含むC₆₀/C₇₀フラーレン混合物の粉末2gを発煙硫酸30ml中に投じ、窒素の雰囲気中で、60℃に保ちながら3日間攪拌した。得られた反応物を、氷浴内で冷やしたジエチルエーテル中に少しずつ投下した。ただし、この場合のジエチルエーテルは脱水処理を行っていないものを用いた。得られた沈澱物を遠心分離で分別し、さらにジエチルエーテルで3回、およびジエチルエーテルとアセトニトリルの2：1混合液で2回洗浄した後、40℃にて減圧下で乾燥させた。このようにして得られた粉末のFT-IR測定を行ったところ、前記文献に示されている、部分的に水酸基とOSO₃H基を含むフラーレン誘導体のIRスペクトルとは一致し、この粉末が目的物質であると、確認できた。

【0039】さらにまた、ポリ水酸化フラーレン硫酸水素エステル凝集ペレットの製造は、一部が硫酸水素エステル化されたポリ水酸化フラーレンの粉末80mmをとり、直径15mmの円形ペレット状になるように一方方向へのプレスを行った。この時のプレス圧は約7トン/cm²であった。その結果、この粉末はバインダー樹脂等を一切含まないにも関わらず成形性に優れており、容易にペレット化することができた。このペレットは厚みが約300ミクロンであった。

【0040】なお、上記の例では、プロトン伝導体の膜としては、ポリ水酸化フラーレンでできた膜を用いたが、プロトン伝導体の膜はこれに限定されるものではない。ポリ水酸化フラーレンは、フラーレン分子を母体とし、その構成炭素原子に水酸基を導入したものであるが、母体としてはフラーレン分子に限らず炭素を主成分とする炭素質材料であればよい。

【0041】この炭素質材料には、炭素原子が、炭素-炭素間結合の種類を問わず、数個から数百個結合して形成されている集合体である炭素クラスターや、チューブ状炭素質（通称カーボンナノチューブ）が含まれてよい。

【0042】前者の炭素クラスターには、図16で示されるような、炭素原子が多数個集合してなる、球体又は長球、又はこれらに類似する閉じた面構造を有する種々の炭素クラスターがある。また、図17で示されるような、それらの炭素クラスターの球構造の一部が欠損し、構造中に開放端を有する炭素クラスター、図18で示すような、大部分の炭素原子がSP³結合したダイヤモンド構造を持つ炭素クラスター、更には図19で示すような、これらのクラスターどうしが種々に結合した炭素ク

ラスターが含まれていてよい。

【0043】またこの種の母体に導入する基としては水酸基に限らず、-XH、より好ましくは-YOHで表されるプロトン解離性の基であればよい。ここでX及びYは2価の結合手を有する任意の原子若しくは原子団であり、Hは水素原子、Oは酸素原子である。具体的には、前記-OH以外に、硫酸水素エステル基-OSO₃H、カルボキシル基-COOH、他に-SO₃H、-OP(O)(OH)₂のいずれかであることが好ましい。

【0044】ここで、前記プロトン伝導体として、前記フラーレン誘導体を用いた場合、このプロトン伝導体が実質的にフラーレン誘導体のみからなるか、或いは結合剤によって結着されていることが好ましい。そしてフラーレン誘導体を加圧成形して得られる膜状の前記フラーレン誘導体のみから電解質膜を形成したり、結合剤によって結着されているフラーレン誘導体をプロトン伝導体として用いてもよい。このように結合剤を用いると、結合剤によって結着され、強度の十分なプロトン伝導体を形成できる。

【0045】ここで、前記結合剤として使用可能な高分子材料としては、公知の成膜性を有するポリマーの1種又は2種以上が用いられ、そのプロトン伝導体中の配合量は、通常、40重量%以下に抑える。40重量%を越えると、水素イオンの伝導性を低下させる恐れがあるからである。

【0046】このような構成のプロトン伝導体も、前記フラーレン誘導体をプロトン伝導体として含有するので、前記した実質的にフラーレン誘導体のみからなるプロトン伝導体と同様の水素イオン伝導性を発揮することができる。

【0047】しかも、フラーレン誘導体単独の場合と違って高分子材料に由来する成膜性が付与されており、フラーレン誘導体の粉末圧縮成形品に比べ、強度が大きく、かつガス透過防止能を有する柔軟なイオン伝導性薄膜（厚みは通常300μm以下）として用いることができる。

【0048】なお、前記高分子材料としては、水素イオンの伝導性をできるだけ阻害（フラーレン誘導体との反応による）せず、成膜性を有するものなら、特に限定はしない。通常は電子伝導性をもたず、良好な安定性を有するものが用いられる。その具体例を挙げると、ポリフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリビニルアルコールなどがあり、これらは次に述べる理由からも、好ましい高分子材料である。

【0049】まず、ポリフルオロエチレンが好ましいのは、他の高分子材料に比べ、少量の配合量で強度のより大きな薄膜を容易に成膜できるからである。この場合の配合量は、3重量%以下、好ましくは0.5～1.5重量%と少量ですみ、薄膜の厚みは通常、100μmから1μmまでと薄くできる。

【0050】また、ポリフッ化ビニリデンやポリビニルアルコールが好ましいのは、より優れたガス透過防止能を有するイオン伝導性薄膜が得られるからである。この場合の配合量は5～40重量%の範囲とするのがよい。

【0051】ポリフルオロエチレンにせよ、ポリフッ化ビニリデンやポリビニルアルコールにせよ、それらの配合量が上述したそれぞれの範囲の下限値を下回ると、成膜に悪影響を及ぼすことがある。

【0052】本実施の形態の各フラーレン誘導体が結合剤によって結着されてなるプロトン伝導体の薄膜を得るには、加圧形成や押出し成形を始め、公知の成膜法を用いればよい。

【0053】さらに、前記プロトン伝導体は、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル系共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリエチレンオキシド、ポリフェニレンオキシド、パーフルオロスルホン酸系樹脂及びこれらの誘導体からなる群より選ばれる少なくとも1種の樹脂と、前記のフラーレン誘導体とを含有して形成することも可能である。

【0054】この場合、前記樹脂の含有量は、50重量%以下が好ましく、この含有量が50重量%を越えると、プロトンの伝導性を低下させる恐れがあるからである。

【0055】上記のようにプロトン伝導体が、前記樹脂を含有するように構成すると、成形性を有し、より強度の高い薄膜化を実現することが可能となる。従って、膜強度及びガス透過防止能に優れ、かつ耐酸性及び耐熱性等の良好な薄膜として用いることができる。

【0056】前記ポリ塩化ビニル及び前記ポリ塩化ビニル系共重合体は、耐酸性に優れており、また耐熱性も良好であり、望ましい樹脂である。ここで、塩化ビニル系共重合体は、塩化ビニル-塩化ビニリデン共重合体及び塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体など、塩化ビニルと共重合性モノマーとの共重合体である。

【0057】前記ポリエチレン、前記ポリプロピレン、前記ポリエチレンオキシド及び前記ポリフェニレンオキシドは、耐酸性の良好な樹脂である。

【0058】前記ポリカーボネートは透明性の非結晶樹脂であり、耐熱性及び低温特性に優れており、広い温度範囲における使用に耐えられる。また、耐衝撃性にも優れている。

【0059】前記パーフルオロスルホン酸系樹脂は、耐酸性及び耐熱性に優れ、また耐候性の良好な樹脂なので、過酷な温度や長期にわたる光線曝露下でも、その特性に大きな変化はもたらさない。

【0060】このようにプロトン伝導体に前記樹脂を含有させると、プロトン(H⁺)の解離によって、プロトン伝導体の酸性度が著しく大きくなった場合においても、酸化劣化し難く、耐久性に優れており、プロトン伝導性薄膜として好適に用いることができ、更には常温を

含む広い温度域にわたって高伝導性を発揮することが可能である。

【0061】また、ゾルゲル法により作成したプロトン(水素イオン)の高伝導性ガラスであってもよい。この高伝導性ガラスは、例えば、リン酸-ケイ酸塩(P₂O₅-SiO₂)系ガラスであり、金属アルコキシド原料を加水分解し、ゲルを作製、500～800度Cで加熱しガラスとして作成できる。このガラスには2ナノメートル程度の微細孔があり、そこに水分が吸着され、プロトンの移動が促進されるものである。

【0062】さらに、有機無機ハイブリッドイオン交換膜であってもよい。これは、ポリエチレンオキシド(PEO)やポリプロピレンオキシド(PPO)、ポリテトラメチレンオキシド(PTMO)などとシリカが分子レベルで結合した複合膜であり、モノデシルフォスフェート(MDP)や1、2-タングストリン酸(PWA)などをプロトン伝導性供与剤としてドーブしたものである。

【0063】また、自己加湿型電解質膜であってもよい。この膜は、例えば図20で示すように、膜中に極微量の白金超微粒子触媒と酸化物(例えばTiO₂・SiO₂)超微粒端子を高分散させている。クロスオーバーしてくる水素と酸素を逆用して白金触媒上で水を生成させ、その生成水を酸化物超微粒子に吸着保水させることにより、膜を内部から加湿して含水率を高く保つものである。そして、粒径1～2nm極微量の白金超微粒子(0.09mg/cm²)と粒径5nmのTiO₂超微粒粒子(乾燥Na⁺イオン重量の3%)を高分散したPt-TiO₂分散膜を電解質に用いると、完全に外部無加湿の状態でも、きわめて安定で高性能(0.4～0.6Vで約0.6W/cm²)な電池運転が可能になり得る。上記のいずれの変形例によっても、プロトンの伝導に加湿が不要であり、本発明における効果には変わりはない。

【0064】以上のように、電解質膜として、無加湿の条件下でプロトン伝導し得るプロトン伝導体を含む電解質膜11を使用すると、水素ガスの加湿が不要であり、加湿器を設ける必要がなく、加湿器のための設置スペースを設けることがないため、セパレータを複雑な形状とする必要がなく、燃料電池をコンパクトな構成とすることが可能である。

【0065】前記したように本例の燃料電池の電極モジュールEMは、電解質膜11と、この電解質膜11を支持する枠体20と、を備えている。本例では枠体20の厚さは、本例では0.2～0.3mmのものを採用しているが、これに限らず、より薄い方が好ましい。

【0066】枠体20の材質は、金属材料、複合材料、積層材料等を用いることができる。金属材料としては非鉄金属であるアルミニウム、鉄系金属、各種合金材料からなるものを用いることができるが、可撓性を持たせる

ように構成すると好適である。

【0067】複合材料としては、ガラス材料とエポキシ樹脂とからなるもの、合成樹脂と各種金属粉末とからなるもの、強化プラスチック、エンジニアリングプラスチック等各種の複合材料を用いることが出来るが、可撓性を有するものであると好適である。

【0068】積層構造としては、導電性材料の層・非導電性材料の層・半導体の層等を複数層にしたもの等の構造とすることが出来る。

【0069】上記、いずれの材料等においても、枠体20そのものが導電性を有するように形成したり、非導電性或いは絶縁性としたりすることが可能である。

【0070】そして、この枠体20に電解質膜11を貼着する。本例では、電解質膜11を枠体20の形状に形成して一定のテンションを持たせて、枠体20の片側に接着剤を塗布し、貼着している。しかし、枠体20と電解質膜11との接合は、枠体20に電解質膜11を貼着した後で、枠体20の外形形状に合わせて、電解質膜11を切断してもよい。さらに、電解質膜11を湿式等により離型シート上に塗布し、成型後に枠体20上に移すプロセスをとってもよい。このように、枠体20という構造体に電解質膜11を貼ることにより薄い膜の取り扱いが容易になる。

【0071】枠体20に電解質膜11を貼着するとき、接着剤12として絶縁性のものを用いることにより、枠体20と電解質膜11との間の絶縁を図ることができる。また同時に、接着剤12によりシール性を確保することができる。

【0072】電解質膜11の両側には電極用の金属層13、14と触媒層15、16が付けられる。触媒層15、16は、水素ガスをプロトンに解離させ、そのプロトンを透過させると考えられている（詳細なメカニズムは確定していない）。本例における金属層13、14と触媒層15、16の形成は、主としてスパッタリングにより行われる。

【0073】しかし、金属層13、14と触媒層15、16の形成はスパッタリングだけでなく、各種の成膜手段を利用することが可能である。例えば、電極用の金属層13、14は導電性を高めるためメッキやペースト塗布の膜成形プロセスを用いることもできる。

【0074】本例の電極用の金属層13、14は、例えば、およそ100nmの厚さで成膜され、触媒層15、16は、およそ20nmの厚さで成膜される。そして、これらの電極用の金属層13、14と触媒層15、16を交互に積み重ねて多層膜とすることも効果的である。

【0075】また、電極用の金属層13、14を格子パターン状に積み重ね、部分的に厚みを増やすように構成する。このように、金属層13、14は水素の透過を妨げないようにパターン形成する。上述のように部分的に厚みを増やすと、導電性を上げることが可能となるだけ

でなく、水素ガスをプロトンに解離させ、そのプロトンの透過をより確実に確保することが可能となると考えられる。

【0076】上記電極用の金属層13、14としては、各種伝導性の金属を用いることが可能であるが、望ましくは金(Au)がよい。また触媒層15、16としてはプラチナ(Pt)が好ましい。

【0077】電極用の金属層13、14と触媒層15、16の付けられた電解質膜11には、ポーラスな構造を持つ機能シート層（炭素繊維シート等、以下「シート層」という）17、18が両側（燃料側と酸素側）に付けられる。このシート層17、18は、電極用の金属層13、14の保持、強度向上のための機能と、それぞれのガス（水素、酸素）を分散的に、より良く触媒に送り電気化学反応を起こしやすく、且つ生成物（水）を除去する機能を有するものである。

【0078】酸素側のシート層18の電解質膜11側における接着面側には、酸素用触媒を担持しておくことにより、効率よく酸素イオンと送られてきたプロトンとを反応させることが可能である。さらに、この面にはポリテトラフルオロエチレン等の疎水性コーティングがなされ、生成された水を接合面付近より汲み出し、シート層中に分散させ、シート層の表面より逃がす働きをする。

【0079】本例の電極モジュールEMには、前記した2つのシート層17、18と、電極用の金属層13、14と触媒層15、16の付けられた電解質膜11を圧接して一体として形成されている。これらの圧接は、50-100kg/cm²程度で行われる。このとき、各膜自体に直接力が掛からないように、枠体20の内側の寸法に対し片側は大きく片側は小さく寸法をとっている。

【0080】つまり、上記燃料透過材料膜（シート層17など）と酸素透過材料膜（シート層18など）の少なくとも一方の膜が、電極モジュールEMを構成する枠体20の枠内寸法に対し電解質膜11の張られる側は大きく反対側は小さくして形成されている。すなわち、本例では、図1で示すように、酸素側である金属層14、触媒層16、シート層18が、枠体20内の空間に位置するように形成し、燃料側の膜である金属層13、触媒層15、シート層17が電解質膜11の張られる側に位置するように形成している。従って、本例では、燃料側の膜である金属層13、触媒層15、シート層17が酸素側である金属層14、触媒層16、シート層18より大きく形成されている。なお、酸素側と燃料側とは構成を逆にすることも可能である。

【0081】このように電極モジュールEMに各種膜を積層形成し、さらに燃料側のシート層17の電解質膜11との接着面側に、水素用触媒粒（Ptなど）を担持させることにより、燃料ガス（水素）をより広い面積で接触可能とすることができ、プロトンをより多く生成し電解質膜11に送ることが可能となる。なお、上記シート

層17、18は、反応ガスが充分に供給される場合には、必ずしも設ける必要はなく、無くても支障はないものである。

【0082】また、枠体20が導電性の場合、電解質膜11は絶縁体（本例の場合は接着剤12）をはさむ形で接着され、内側（本例では酸素電極側）の金属層14と、燃料電極側（外側）の金属層13との間で電池極を形成することができる。このとき、枠体20と金属層14は接触するように電解質膜11上に金属層14を成膜する。なお、絶縁は、上記例に限定されず、接着用の両面テープの接着剤を保持する基材を絶縁体で形成することで、絶縁性を確保するように構成することもできる。

【0083】上記図1で示す例の他に、図2で示すように、枠体20が絶縁体の場合、シート層17、18の外側にそれぞれ穴が形成された金属層13と金属層14を設け、これら酸素電極側の金属層14と燃料電極側の金属層13との間で電池極を形成するように構成してもよい。

【0084】また、図3で示すように、空気側と燃料側の分離のために、枠体20と他部材とを接着剤12などを用いて接合することもできる。この場合には、他部材は空気側と連通させている。

【0085】上記した電極モジュール及び各種膜と、可撓性フィルム基板を用いた燃料電池の例について図4及び図5に基づいて説明する。本例では便宜上、図1で示す電極モジュール及び各種膜を用いて説明する。なお、上記図1乃至図3で説明した部材等には、同一符号を付して詳細な説明は省略する。

【0086】本例では、可撓性シートとしての可撓性なフィルム基板（可撓性シート）30と、枠体20に接合された電解質膜11を備えた電極モジュールEM及び各種膜（13、14、15、16、17、18など）と、燃料側電極に形成された可撓性な集電体40と、から構成されている。

【0087】本例のフィルム基板（可撓性シート）30は、塩化ビニル樹脂（PVC）、ポリプロピレン樹脂（PP）、ポリフェニレンスルフィド（PPS）、耐熱性樹脂、例えばポリイミド樹脂等のシートやフィルムなど、可撓性を有していれば、燃料電池の使用環境・動作条件に合わせて、適宜選択することが可能である。

【0088】本例では、フィルム基板30の一方の面に、酸素側集電体32となるパターン（金メッキが望ましい）が設けられている。本例の酸素側集電体32の接続パターンは、電極モジュールEMの形状に合わせて形成された円形の本体部分と、一方側に延長し、後述する燃料側集電体40の延長部42と接続するための矩形の延長部32aとから形成されている。しかし、パターン形状は、電極モジュールEMの形状や接続形態に応じてによって決定すればよく、各種のパターンを採用することができるものであり、必ずしも上記のような円形及び

矩形等のパターンに限定するものではないことは勿論である。

【0089】本例の集電体32の形成は、スパッタリングを含めて、各種の成膜手段を利用することが可能であり、本例では金（Au）を用いている。成膜手段としては、例えば、メッキやペースト塗布の膜成形プロセスといった技術を用いることができる。

【0090】そして、フィルム基板30には、枠体20に接合された電解質膜11を備えた電極モジュールEM及び各種膜（13、14、15、16、17、18など）が接着剤などにより接合されるが、このとき電極モジュールEMを構成する枠体20とフィルム基板30との間で、密閉領域が形成され、この密閉領域に相当するフィルム基板30には空気を供給するための穴31、31、・・・が多数形成されている。

【0091】このようにして、電極モジュールEMを構成する電解質膜11が張られた枠体20の接着面で区切られた密閉領域に相当する部分と、フィルム基板30の放熱部分（穴31のあいた部分）とが形成され、この放熱部分における機械的な接触を安定化させるとともに電極モジュールEM間の電氣的接続を可能とする。

【0092】可撓性な集電体40は、各種膜14、16、18とはほぼ同じ形状をしており、燃料が透過できるように穴41、41・・・が多数形成され、一方側に酸素側集電体32の延長部32aと接続するための延長部42が形成されている。この延長部42と、隣接する電極モジュールEMのフィルム基板30に形成された酸素側集電体32と延長部32aで接続されており、各電極モジュールEMを直列に接続している。

【0093】図6及び図7は、別の電極モジュールEM及び各種膜の実施例であり、上記実施例では、酸素側集電体32をフィルム基板30にパターンを形成した例を示したが、本例では電極モジュールEMにおける空気（酸素）側電極の集電のため、別の可撓性基板（可撓性シート、フィルムなど）50を形成した例を示すものである。すなわち、空気（酸素）側集電体となる可撓性基板50の本体部分には、穴51が多数形成され、この本体部分から延長した延長部52が形成されている。なお図6及び図7で示す電極モジュールEM及び各種膜を、複数積層することにより、燃料電池モジュールを形成することが可能である。このような例として、例えば、燃料側集電体40を間隔（隙間）において対向させて、可撓性シートで一体として、間隔（隙間）に燃料を供給するような形態とすることが可能である。

【0094】次に、上記した電極モジュールEM及び各種膜と集電体とを用いて構成した燃料電池を図8乃至図10に基づいて説明する。

【0095】図8は電極モジュールEM及び各種膜を8個（4個を図示するが、裏側に同じ構成のものが4個存在する）で構成した燃料電池60の例である。本例の燃

料電池は、可撓性シートであるフィルム基板30によって袋体として構成されたものである。そしてフィルム基板30に集電体32となるパターンが形成された図4及び図5で示すものを用いたものである。また本例では、図1乃至図3の何れかの構成の電極モジュールEM及び各種膜が繰り返し用いられ、4個ずつが所定間隔（隙間）をおいて二列直列に接続されている形態のものであり、長尺な形状となっている。

【0096】つまり、フィルム基板30にパターン（酸素側集電体32）が予め形成され、この酸素側集電体32が形成された位置に、電極モジュールEM及び各種膜が配設されるものであり、図8で示すような配列が、反対面にも配設されている。

【0097】そして、長尺な燃料電池60の端部側には外部への電気接続部61が、それぞれ設けられている。この電気接続部61は表面側（つまり図8側）と裏面側（図示せず）が、それぞれ対称位置に位置する。また燃料電池の両端中央位置には、燃料の注入口62と排出口63が設けられる。本例の注入口62と排出口63は、管体から構成されており、内部に逆止弁が形成されている。この燃料の注入口62と排出口63は、セパレータ70によって保持されており、セパレータ70から燃料が供給されるように構成されている。なお燃料としては、水素ガス又はガス水溶液、メタノールと水の混合液などがあげられる。

【0098】本例の燃料電池60は予め燃料が充填されており、注入口62からは補充用の燃料が供給されるものであるが、燃料を充填しないとき折り畳んでおいて、使用時に注入口62から燃料を供給するように構成してもよい。また、本例の排出口63は、未反応の燃料を排出するものである。

【0099】なお、供給口と回収口を備えた燃料貯蔵部（燃料タンク：図示せず）と接続するように構成してもよい。例えば複数の燃料電池60の排出口63と注入口62を交互に連結し、連結されない両端側に位置する排出口63と注入口62を燃料貯蔵部の供給口と回収口に連結する。つまり供給口と注入口62を連結し、排出口63と回収口を連結すると、必要電力に応じて、容易に電力増加等を行うことができるだけでなく、燃料電池の連続的な運転が可能となる。

【0100】本例のセパレータ70は可撓性を有する材料から構成されている。可撓性のある材料としては、前記した可撓性シートと同様に、塩化ビニル樹脂（PVC）、ポリプロピレン樹脂（PP）、ポリフェニレンスルフィド（PPS）、耐熱性樹脂、例えばポリイミド樹脂等のシートやフィルムなど、可撓性を有していれば、燃料電池の使用環境・動作条件に合わせて、適宜選択することが可能である。なお図8の符号34は、フィルム基板30を袋体とするときの溶着部であり、符号35はフィルム基板30を切断した後の切断部の折り返し部で

ある。

【0101】次に、上記燃料電池の製法について図11及び図12を参照して説明する。図11及び図12は工程を簡単に説明するもので、先ず、可撓性シートとして、連続したフィルム基板30に電極モジュールEM及び各種膜を実装する。

【0102】このとき、予めフィルム基板30に空気（酸素）側電極の集電体32をパターン形成してもよいし、別のフィルム基板に集電体を形成して、電極モジュールEM及び各種膜と集電体とを接合してもよい。予めフィルム基板30に空気（酸素）側電極の集電体32をパターン形成すると、図9で示したように、集電体32が形成された位置に電極モジュールEM及び各種膜を配設（実装）するので、位置決め等が容易となる。また、電極モジュールEM及び各種膜と集電体とすると、フィルム基板30にパターン形成等の工程が不要となり、フィルム基板30の所定位置に順次配置する。

【0103】次に、電極モジュールEM及び各種膜と集電体が存在するフィルム基板30を所定の長さ位置で切断する。本例では、図11で示すように、電極モジュールEM及び各種膜を8個を確保した位置で切断する。そして、切断端部を折り曲げ部35で折り曲げて、フィルム基板30の端部処理を行う。上記例では電極モジュールEM及び各種膜を8個確保した位置としているが、燃料電池の大きさ、容量等によって、切断位置は所望の位置とすることが可能である。

【0104】次に、図12で示すように、電極モジュールEM及び各種膜が対向するように折り曲げ線36の位置で折り曲げる。このとき、図12の例ではセパレータ70に燃料の注入口62と排出口63は省略してあるが、セパレータ70を配置する。なお、本例のセパレータ70についても、前記したように可撓性を有するものとしている。

【0105】そして図13で示すように、溶着部34で溶着した袋体とする。そして、電極モジュールEM及び各種膜を対向させて、この対向する間にセパレータ70を挟み込んで二重にして実装する。このとき、燃料の注入口62と排出口63である管体も同時に溶着部34に挟み込まれて接合され、袋体として密閉される。

【0106】上記図11及び図12の例では、電極モジュールEM及び各種膜を二重にした例を示しているが、二重にしない場合であってもよい。この場合には、図11で示す例において、例えば上段の列のみ電極モジュールEM及び各種膜並びに集電体40を実装し、下段は実装しないようにしておく。そして下側の電極モジュール及び各種膜が実装されていない可撓性シートを折り曲げる。その後、燃料の注入口62と排出口63である管体を挟み込み、溶着して袋状に形成するものである。

【0107】また図4で示す例において、フィルム基板30を長尺体として、図4のように電極モジュールEM

及び各種膜並びに集電体40を接合し、集電体40側から可撓性シートを電極モジュールEM及び各種膜並びに集電体40を包み込むように被せてフィルム基板30と外周を溶着等で接合し袋体とすることによって形成することが可能である。なおこのとき、集電体40側から燃料が供給されるように、所定の空間を形成し、燃料供給用の注入口と排出口を形成するようにする。

【0108】上記実施例では、フィルム基板と電極モジュールEM及び各種膜並びに集電体40を個別に作成し、これらを接合する例について説明したが、他の製法として、各種層を順次積層して、図1乃至図7で示されるような電極モジュールEM及び各種膜並びに集電体を製造してもよい。すなわち、まずフィルム基板に集電体層、触媒層、無加湿の条件下でプロトン伝導し得るプロトン伝導体を含む電解質膜、触媒層、集電体層などを順次積層し形成する。これらの膜の積層手段としては、印刷技術、メッキ技術、接着技術、スパッタなどの膜成形技術を用いて行うものである。

【0109】例えば、フィルム基板30に空気（酸素電極）側の集電体層を形成するのはスパッタや蒸着等の膜形成技術、印刷、メッキ等によってパターンを形成することにより行う。つぎに、触媒層についてはスパッタや蒸着等の膜形成技術、接着などの技術を用いて行う。また、無加湿の条件下でプロトン伝導し得るプロトン伝導体を含む電解質膜は接着等によって積層する。

【0110】さらに、燃料側に位置する触媒層については、スパッタや蒸着等の膜形成技術、接着などの技術を用いて行う。燃料側電極側の集電体層はスパッタや蒸着等の膜形成技術、印刷、メッキ等によってパターンを形成することにより行う。このように、無加湿の条件下でプロトン伝導し得るプロトン伝導体を含む電解質膜を利用することにより、積層技術によって燃料電池を構成することが可能となる。

【0111】また上記各例では燃料供給用の排出口を形成しているが、排出口を設けない構成とすることも可能である。例えば、燃料供給用入口を形成し、携帯ガスボンベ等の圧力を利用して、前記袋体の燃料極側へ燃料を供給し、袋体内を所定圧力に保つようにして、燃料電池を保形するように構成することが可能である。

【0112】

【発明の効果】本発明によれば、無加湿の条件下でプロトン伝導し得るプロトン伝導体を含む電解質膜を用いることにより基板上に直接電池要素を形成したり、或いはモジュール化されたものを配置することにより、量産性に優れた燃料電池を実現することが可能となる。

【0113】本発明によれば、無加湿の条件下でプロトン伝導し得るプロトン伝導体を含む電解質膜に使用する電極モジュールを組み合わせて、燃料電池とするため、燃料側に加温等の水を管理する手段が不要となりコンパクト化を図ることが可能となる。

【0114】また無加湿の条件下でプロトン伝導し得るプロトン伝導体を含む電解質膜を用いているため、可撓性シート上に印刷やメッキ、接着やスパッタなどの膜形成技術を用い集電体層、触媒層、無加湿の条件下で電解質膜などを積層し形成して、電池を構成することができる。

【0115】つまり、本発明では、棒体に無加湿の条件下でプロトン伝導し得るプロトン伝導体を含む電解質膜を接合しており、取り扱いが容易であり、特に棒体と電解質膜が一体となっているので、電解質膜の形状安定性が増し、種々な工程、例えば接着やスパッタなどを容易にする。このため、例えばCOによる触媒の被毒などを減じるためにスパッタなどによる均質な製膜技術や選択透過膜の接着などの技術を適用することが可能となる。

【0116】さらに形状安定性に優れ、機能が最適とされた電極モジュールを可撓性基板に複数個実装し電池を構成することができるので、所望の容量や大きさを選択することが可能な燃料電池を提供することができる。

【0117】本発明の製法によれば、可撓するシート（フィルム）上に連続的に実装し、所定の長さに切断し折りたたんで端部を溶着、袋状の密閉部を作り、燃料を封入することにより燃料電池として機能させるので、量産性に優れるだけでなく、所望の数の電極モジュール等の実装が可能のため、所望の容量の燃料電池を得ることが容易となる。また連続した基板上に電極モジュール等の実装が可能のため、大幅なコスト削減が図れる。

【0118】また複数の燃料電池と燃料貯蔵部とを連結することにより、必要電力に応じて、容易に電力増加等を行うことができるだけでなく、燃料電池の連続的な運転が可能となる。

【0119】以上のように本発明によれば、可撓性を有するため、使用しない常時には、折り畳んで携帯することが可能であり、必要なときに燃料を注入して燃料電池とすることが可能となるなど折り畳み可能で、コンパクトで携帯性に優れた燃料電池を提供できる。このため、所定の電気機器（例えばテレビ、ビデオ、携帯カメラ、デジタルビデオカメラ、デジタルカメラ、携帯型や据置型を含むパソコン、ファクシミリ、携帯電話を含む情報端末、プリンタ、ナビゲーションシステム、その他のOA機器、照明装置）等を屋外で使用する時のエネルギー供給源としての燃料電池を提供することが可能となる。

【0120】また上述のような通常の燃料電池としての使用の他に、特に携帯性に優れるために、キャンプ、ハイキングや山登り等の屋外活動における電気機器の動力源としても利用することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例を示す電極モジュール及び各種膜の構成図である。

【図2】他の例を示す電極モジュール及び各種膜の構成図である。

【図3】さらに他の例を示す電極モジュール及び各種膜の構成図である。

【図4】可撓性なフィルム基板を用いた電極モジュール及び各種膜の部分断面図である。

【図5】図4のA-Aからみた平面図である。

【図6】他の例を示す可撓性なフィルム基板を用いた電極モジュール及び各種膜の図7のC-Cによる部分断面図である。

【図7】図6のB-Bからみた平面図である。

【図8】図6及び図7の電極モジュール及び各種膜を用いた燃料電池の平面図である。

【図9】図8の構成を説明する断面図である。

【図10】図9のD-Dからみた説明図である。

【図11】図8の燃料電池を製造するときの工程の一部を示す説明図である。

【図12】図8の燃料電池を製造するときの工程の一部を示す説明図である。

【図13】図8の燃料電池を製造するときの工程の一部を示す説明図である。

【図14】フラーレン分子を母体としてプロトン解離性の基を備えた一例としてのポリ水酸化フラーレンの構造図である。

【図15】フラーレン分子を母体としてプロトン解離性の基を備えた一例を示す模式図である。

【図16】炭素クラスターの例を示す説明図である。

【図17】開放端を有する炭素クラスターの例を示す説明図である。

【図18】ダイヤモンド構造を持つ炭素クラスターの例

を示す説明図である。

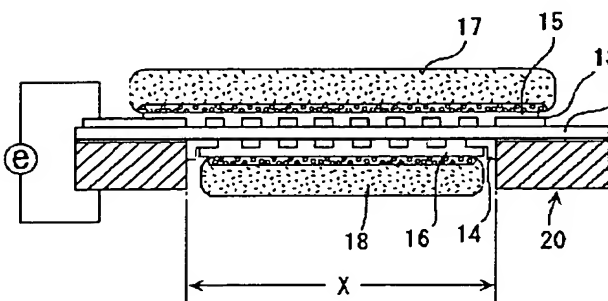
【図19】各種のクラスターが結合した炭素クラスターの例を示す説明図である。

【図20】自己加湿型電解質膜の説明図である。

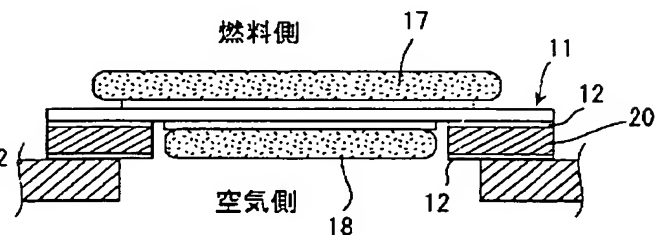
【符号の説明】

- 11 電解質膜
- 12 接着剤
- 13、14 電極用の金属層
- 15、16 触媒層
- 17、18 機能シート層（炭素繊維シート等）
- 20 枠体
- 30 可撓性シート（フィルム基板）
- 31 穴
- 32 酸素側集電体
- 32a 延長部
- 40 燃料側集電体
- 41 穴
- 42 延長部
- 50 可撓性基板
- 51 穴
- 52 延長部
- 60 燃料電池
- 61 電気接続部
- 62 注入口
- 63 排出口
- 70 セパレータ
- EM 電極モジュール

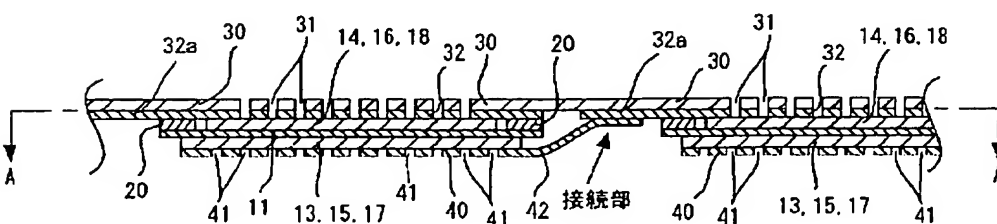
【図1】



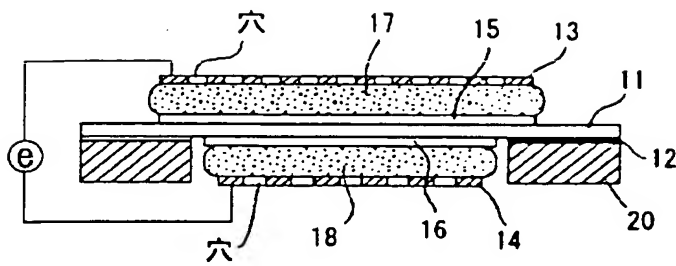
【図3】



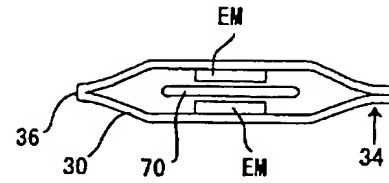
【図4】



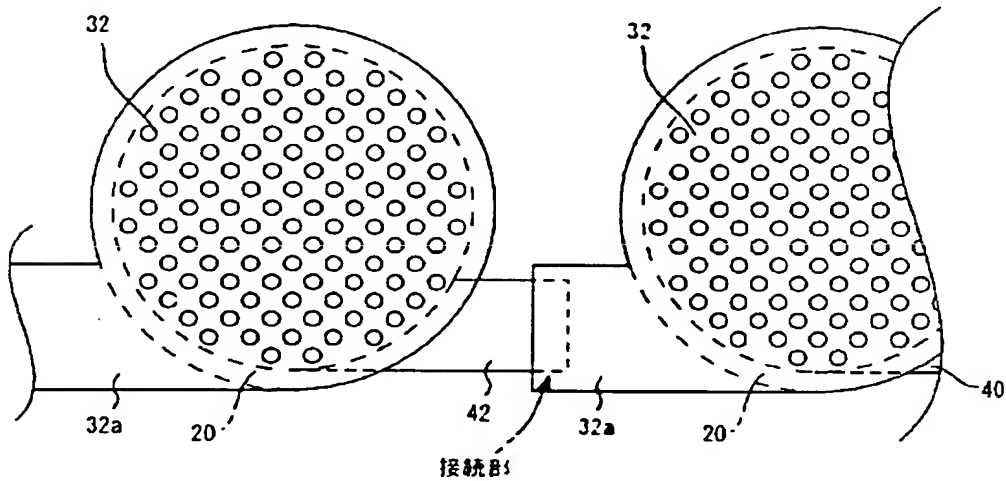
【図2】



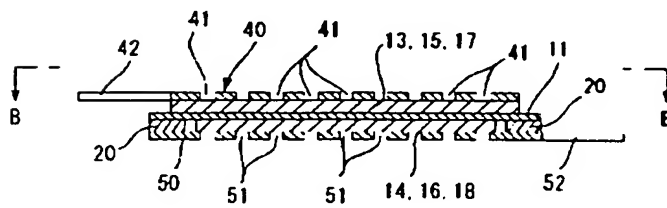
【図13】



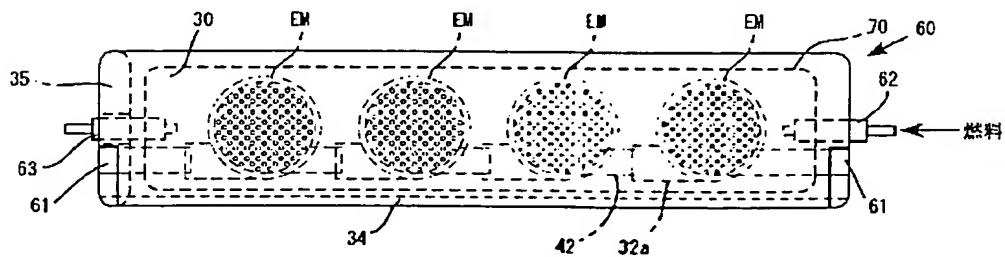
【図15】



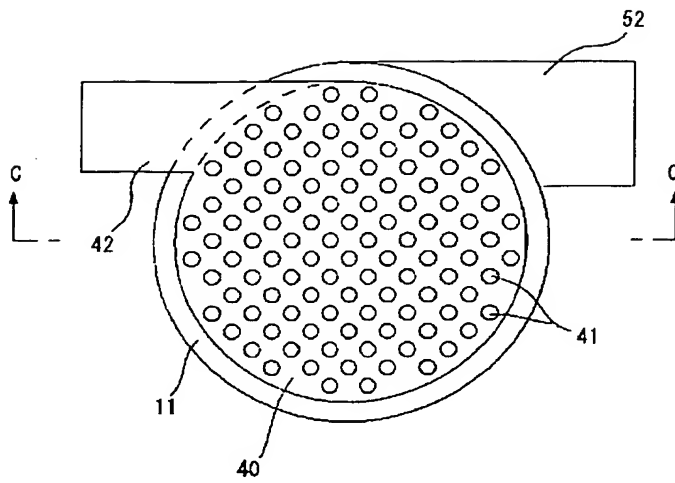
【図6】



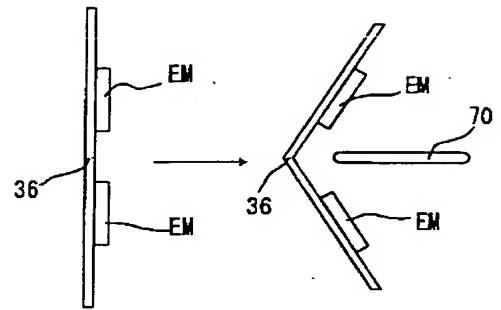
【図8】



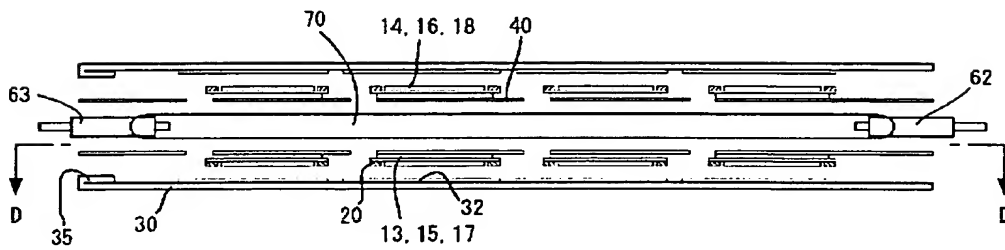
【図 7】



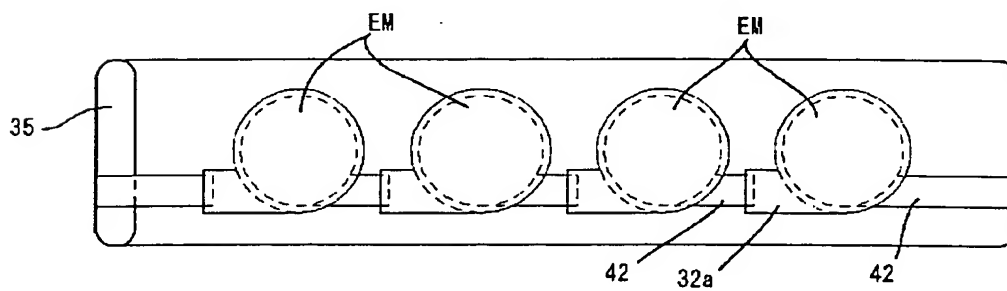
【図 12】



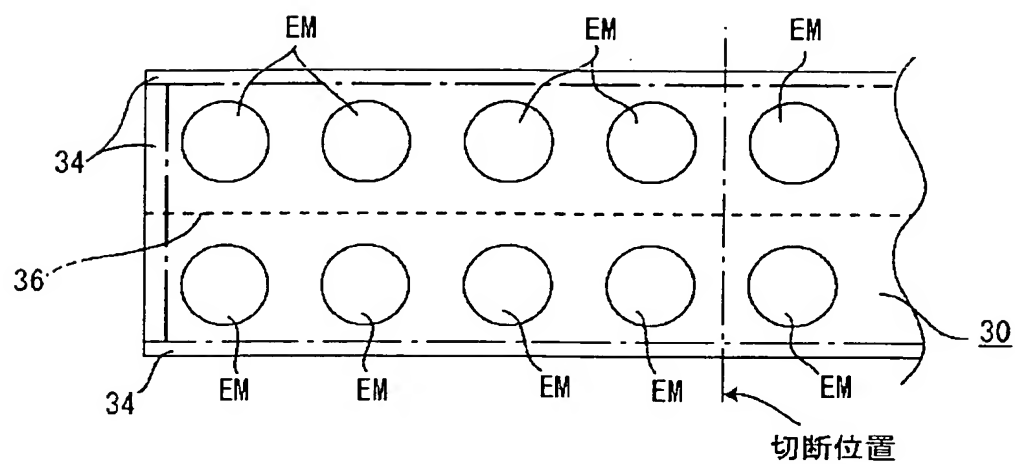
【図 9】



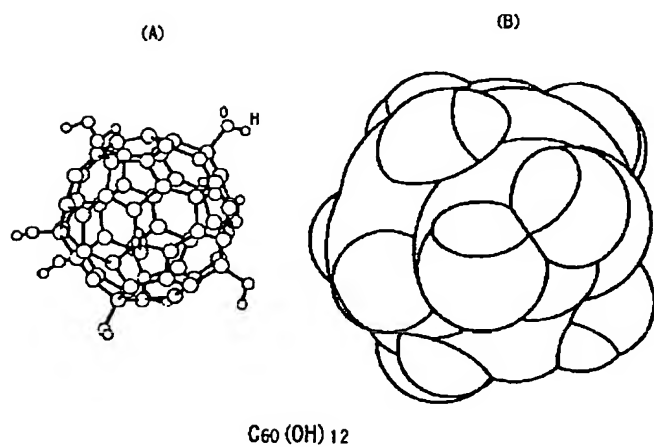
【図 10】



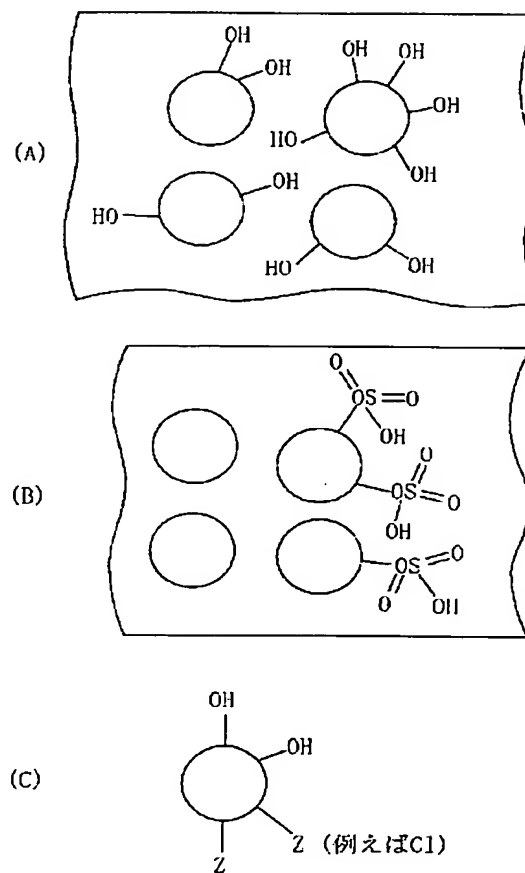
【図 11】



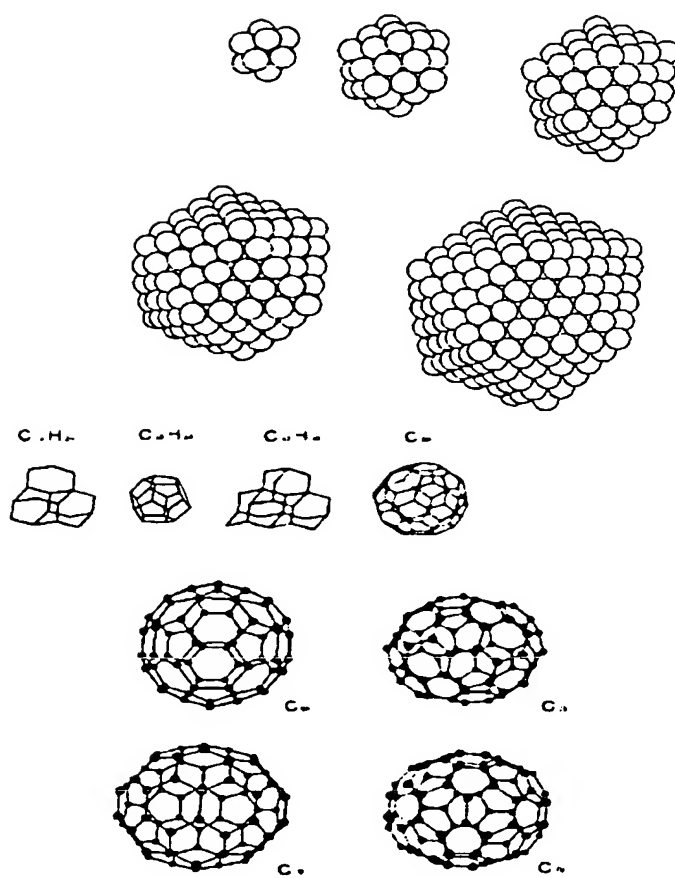
【図 14】



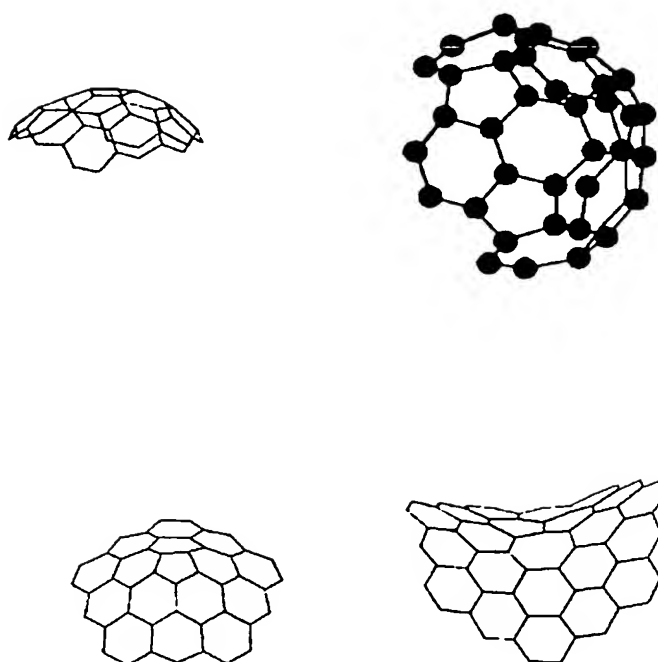
【図 15】



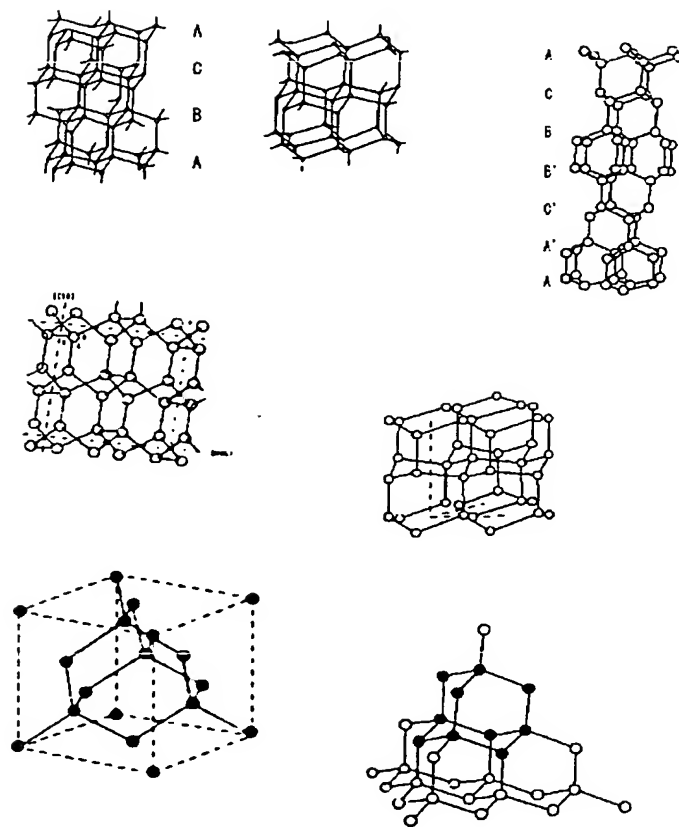
【図16】



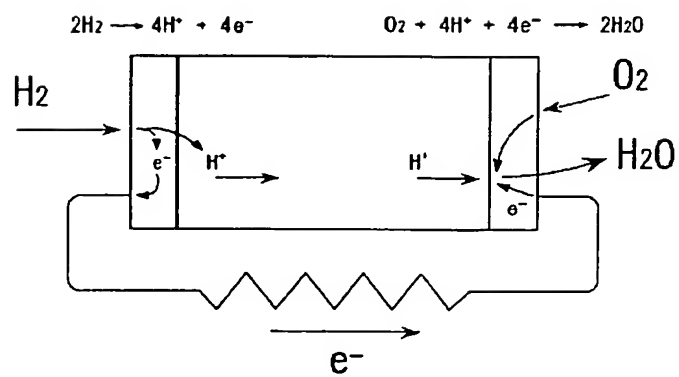
【図17】



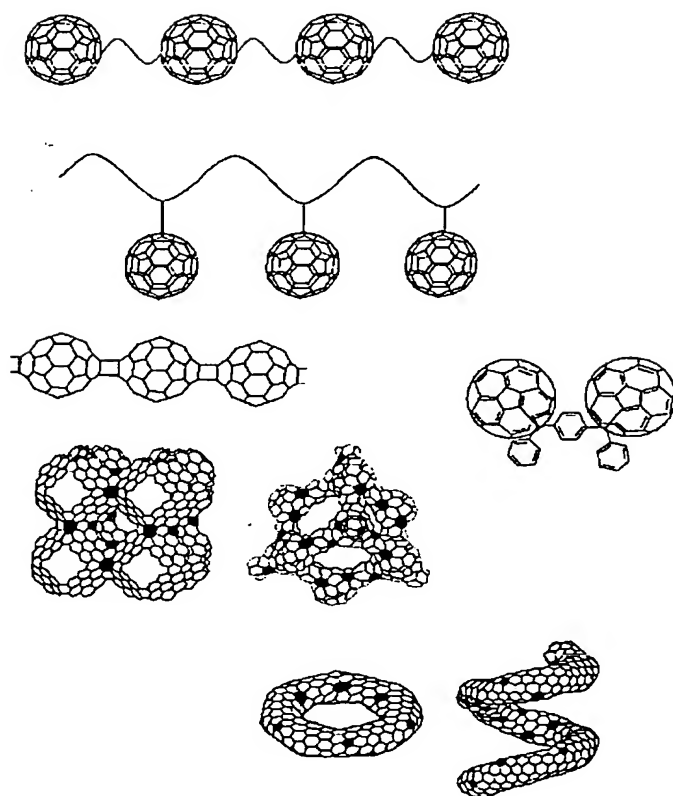
【図18】



【図20】



【図19】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.